

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520101151551

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

阴阳离子型超分子化合物的高低介电态转换行为及 MOF 化合物的磁电效应性质研究

The Study on Dielectric Change between High and Low

Dielectric States of Molecular-ionic Solid and

Magneto-dielectric Effect of MOF

杜 洋

指导教师姓名: 龙 腊 生 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 05 月

论文答辩日期: 2013 年 06 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库



**The Study on Dielectric Change between High and Low
Dielectric States of Molecular-ionic Solid and
Magneto-dielectric Effect of MOF**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master

By

Yang Du

Supervised by

Professor La-Sheng Long

Department of Chemistry

Xiamen University

2013 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要	i
Abstract	iii
第一章 绪 论	1
1.1 介电原理及具有高低介电态转换行为的化合物的研究进展	1
1.1.1 介电原理	1
1.1.2 介电在相变表征中的应用	3
1.1.3 具有高低介电态转换行为的化合物的研究进展	5
1.2 磁电效应	8
1.2.1 磁电效应的基本概念	8
1.2.2 磁电效应的发展历史	9
1.2.3 MOF 的磁电效应研究进展	11
1.3 本论文选题背景与研究内容	13
参考文献	14
第二章 基于高氯酸根阴离子的阴阳离子型超分子化合物的高低介电态转换行为	22
2.1 引言	22
2.2 化合物 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{ClO}_4]_2$ 的高低介电态转换行为	23
2.2.1 实验部分	23
2.2.2 实验结果与讨论	26
2.2.3 小结	32
2.3 化合物 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ClO}_4]$ 的高低介电态转换行为	33
2.3.1 实验部分	33
2.3.2 实验结果与讨论	35
2.3.3 小结	44
2.4 本章小结	45
参考文献	45

第三章 化合物 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ 的介电行为及磁电效应	48
3.1 引言	48
3.2 实验部分	48
3.2.1 试剂信息	48
3.2.2 仪器与设备信息	48
3.2.3 化合物的制备	50
3.3 实验结果与讨论	50
3.3.1 晶体结构描述	50
3.3.2 DSC 描述与分析	51
3.3.3 介电性质描述与分析	52
3.3.4 磁场下的介电性质描述与分析	56
3.4 本章小结	60
参考文献	60
第四章 总结与展望	63
附录 1 在学期间已发表论文	65
致 谢	66

Table of Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract	iii
Chapter I Introduction	1
1.1 Dielectric Theory and Research Progress of Switchable Molecular Dielectrics	1
1.1.1 Dielectric Theory.....	1
1.1.2 The Application of Dielectric Theory in Phase Transition	3
1.1.3 Research Progress of Switchable Molecular Dielectrics	5
1.2 The Magneto-dielectric Effect	8
1.2.1 The Principle of the Magneto-dielectric Effect	8
1.2.2 The History of the Magneto-dielectric Effect	9
1.2.3 Research Progress of the Magneto-dielectric Effect in MOF.....	11
1.3 The Background and Research Contents	13
References	14
Chapter II Study on Behavior of the Dielectric Change Between High and Low Dielectric States for two Molecular-ionic Solids based on ClO_4^-	22
2.1 Introduction	22
2.2 The Behavior of the Dielectric Change Between High and Low Dielectric States for $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{ClO}_4]_2$	23
2.2.1 Experiment Section.....	23
2.2.2 Results and Discussion	26
2.2.3 Conclusion.....	32
2.3 The Behavior of the Dielectric Change Between High and Low Dielectric States for $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ClO}_4]$	33
2.3.1 Experiment Section.....	33

2.3.2 Results and Discussion	35
2.3.3 Conclusion	44
2.4 Conclusion	45
References	45
Chaper III The Dielectric Behavior and Magneto-dielectric Effect of	
$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$	48
3.1 Introduction	48
3.2 Experiment Section	48
3.2.1 Reagent Information	48
3.2.2 Instruments and Equipment	48
3.2.3 Synthesis	50
3.3 Results and Discussion	50
3.3.1 Structure Analysis	50
3.3.2 The Analysis and Discussion for DSC	51
3.3.3 The Analysis and Discussion for Dielectric Properities	52
3.3.4 The Analysis and Discussion for Dielectric Properities under Different Magnetic Fields	56
3.4 Conclusion	60
References	60
Chaper IV Summary and Outlook	63
Appendix 1	65
Acknowledgements	66

摘 要

具有高、低介电态的材料在数据通讯、信号传输、传感器以及数据存储等领域具有广阔的应用前景。阴阳离子型超分子化合物不仅可能具有高低介电态转换的性质，并且因其制备简单而备受关注。

对同时具有磁性和电学性质物质的研究与开发将极大得丰富材料的性质和功能，对科技进步具有巨大意义。如果在 MOF 中同时引入具有单电子的金属离子和能够发生有序-无序变化的客体分子，那么这类化合物就可能表现出磁、电共存，甚至产生磁电效应。

本论文以上述两点为背景，以研究阴阳离子型化合物的高低介电态转换行为和 MOF 化合物的磁电效应性质为出发点，主要开展了以下几个方面的工作：

首先，简要介绍了介电原理，以及介电在相变表征中的应用和具有高低介电态转换行为的化合物的研究进展。同时介绍了磁电效应的基本概念、发展历史以及 MOF 材料中的磁电效应的发展状况。

其次，以阴阳离子型超分子化合物 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{ClO}_4]_2$ 和 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ClO}_4]$ 为研究对象，研究了它们随着温度的变化而表现出的高低介电态转换行为。通过变温单晶结构表征、变温粉末衍射、差示扫描量热法和阻抗测试等测试手段，对它们产生介电变化的机理进行了探讨。

最后，以 MOF 化合物 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ 为研究对象，对其进行了两方面的研究：一是研究了该化合物在温度区间 75 K 到 265 K 范围内的介电弛豫行为；二是研究了该化合物在 6 K 到 298 K 范围内的磁电效应，并对其磁电效应产生的原因进行了分析。

关键词：阴阳离子型超分子化合物 高低介电态转换 MOF 介电弛豫 磁电效应

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Switchable molecular dielectrics, which undergo transitions between high and low dielectric states, are promising materials potentially applicable in data communication, signal processing, sensing and data storage. Molecular-ionic solid is a good candidate for switchable molecular dielectrics, since is easy to synthesize.

The materials with co-existence of magnetism and electrics will greatly enrich the properties and functions of materials, and is of great significance to scientific and technological progress. By the combination of magnetic transition metal ions with partially filled d shells and host guests which is easily disordered in one MOF, the MOF may exhibit the properties of coexistence of magnet and electric orderings or magneto-dielectric effect.

In this thesis, we started from the research on molecular-ionic solid with switchable dielectric states and MOF with magneto-dielectric effect, the main results are as follows:

Firstly, the dielectric theory, applications of dielectric theory in phase transition and the research progress of switchable molecular dielectrics are summarized. The principle and history of magneto-dielectric effect, as well as the research progress for magneto-dielectric effect in MOF, are introduced.

Secondly, we studied on the dielectric change between high and low dielectric states of two molecular-ionic solids, $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{ClO}_4]_2$ and $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ClO}_4]$. By analyzing the crystal structure at different temperatures, XRD at various temperatures, DSC and Impedance measurements, the mechanism for dielectric change is investigated.

Thirdly, we studied $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ in two aspects: on the one hand, the dielectric relaxation for this compound in the temperature range from 75 K to 265 K is discussed. On the other hand, the magneto-dielectric effect was found

between 6 K and room temperature, and the mechanism for magneto-dielectric effect is investigated.

Keywords: molecular-ionic solid, switchable molecular dielectric, MOF, dielectric relaxation, magneto-dielectric effect

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库